

**Pigment composition based on hydrated chromium oxide with a reduced chromium (VI) content, useful in the preparation of cosmetic compositions**

<b>Publication number:</b> FR2844800 (A1)	<b>Also published as:</b>
<b>Publication date:</b> 2004-03-26	FR2844800 (B1)
<b>Inventor(s):</b> GRIZZO SERGE; SEU SALERNO MARTINE; DESMARTHON EMILIE	WO2004028968 (A1)
<b>Applicant(s):</b> LCW LES COLORANTS WACKHERR (FR)	US2006182698 (A1)
<b>Classification:</b>	J2005639122 (A)
<b>International:</b> A61K8/19; C01G37/02; C09C1/34; C09C3/06; A61K8/19; C01G37/00; C09C1/34; C09C3/06; (IPC 1-7) C09C1/34; C01G37/033	AU2003276355 (A1)
<b>European:</b> C01G37/02; C09C1/34D	<b>Cited documents:</b>
<b>Application number:</b> FR20020011819 20020919	US5187708 (A)
<b>Priority number(s):</b> FR20020011819 20020919	US4127843 (A)
	US4456486 (A)
	XP002244112 (A)
	JP51146391 (A)
<p><b>Abstract of FR 2844800 (A1)</b></p> <p>A pigment composition comprises particles(p) based on chromium oxide in which chromium in the oxidation state (VI) is present at no more than 5 ppm relative to the total mass of particles(p). Independent claims are also included for the preparation of the composition and its use.</p>	
Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide	

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 844 800**

②1 N° d'enregistrement national : **02 11619**

⑤1 Int Cl<sup>7</sup> : C 09 C 1/34, C 01 G 37/033

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 19.09.02.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 26.03.04 Bulletin 04/13.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : LCW - LES COLORANTS WAC-  
KHERR — FR.

⑦2 Inventeur(s) : GRIZZO SERGE, SEU SALERNO  
MARTINE et DESMARTHON EMILIE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

⑤4 PIGMENTS D'OXYDE DE CHROME A TENEUR REDUITE EN CHROME(VI).

⑤7 La présente invention concerne des compositions pig-  
mentaires de particules (p) à base d'oxyde de chrome hy-  
draté, adaptées à une utilisation en cosmétique, dans  
lesquelles le chrome présent à l'état de chrome (VI) repré-  
sente au plus 5 ppm par rapport à la masse totale desdites  
particules (p).

L'invention concerne également un procédé de prépara-  
tion de ces compositions pigmentaires, ainsi que l'utilisation  
de ces compositions pigmentaires pour la préparation de  
formulations cosmétiques.

FR 2 844 800 - A1



La présente invention a trait à des compositions pigmentaires à base de particules d'oxyde de chrome hydraté, à teneur réduite en chrome (VI). L'invention concerne aussi un procédé de préparation de ces compositions, ainsi que l'utilisation de ces compositions pour la préparation de compositions à usage cosmétique.

Les pigments d'oxyde de chrome, et en particulier les pigments d'oxyde de chrome hydratés, sont des pigments largement connus et utilisés, en particulier dans le domaine des peintures. Ces pigments, souvent désignés sous le nom de "verts de chrome" (oxyde de chrome anhydre) ou de "vert émeraude" (oxyde de chrome hydraté), sont des particules d'oxyde de chrome présentant une coloration verte très prononcée.

Toutefois, s'ils présentent des propriétés colorantes particulièrement intéressantes, les pigments vert d'oxyde de chrome actuellement connus renferment par ailleurs des quantités importantes en chrome (VI), principalement sous la forme d'ions chromates ( $\text{CrO}_4^{2-}$  ou  $\text{HCrO}_4^-$ , par exemple). Généralement, dans ces pigments, le chrome (VI) est présent en une teneur de plus de 100 ppm par rapport à la masse totale de la composition, cette teneur en chrome (VI) étant le plus souvent au moins comprise entre 200 et 500 ppm.

Compte tenu de la forte toxicité du chrome (VI), les pigments d'oxyde de chrome usuels sont par conséquent inadaptés à une mise en œuvre à titre de colorants dans le domaine cosmétique. A ce sujet, on pourra notamment se référer à la directive CEE 76/768 et à son annexe IV, relative à l'utilisation des matières colorantes utilisées en cosmétique, qui stipule qu'un pigment à base d'oxyde de chrome (colour index : 77289) doit être exempt d'ions chromate pour être utilisable en cosmétique.

Or, les inventeurs ont maintenant découvert qu'en traitant des pigments d'oxyde de chrome de type usuel par un réducteur à base de fer (II), il est possible de réduire quantitativement le chrome (VI) en chrome (III), et d'obtenir des pigments présentant une teneur en chrome (VI) suffisamment

réduite pour permettre leur mise en œuvre dans des compositions cosmétiques.

Sur la base de ces découvertes, un des buts de la présente invention est de fournir des compositions pigmentaires vertes, adaptées à une utilisation en cosmétique. Dans ce cadre, l'invention se fixe en particulier pour but de fournir des compositions pigmentaires à base d'oxyde de chrome hydraté, non toxiques et non irritantes, utilisables en particulier dans l'industrie cosmétique.

Ainsi, selon un premier aspect, la présente invention a pour objet une composition pigmentaire comprenant des particules (p) à base d'oxyde de chrome hydraté, dans laquelle le chrome présent à l'état de chrome (VI) représente au plus 5 ppm (de préférence moins de 1 ppm, avantageusement moins de 0,1 ppm et encore plus avantageusement moins de 0,01 ppm) par rapport à la masse totale des particules (p) présentes au sein de ladite composition.

Par " composition pigmentaire comprenant des particules (p) à base d'oxyde de chrome hydraté", on entend désigner, au sens de la présente description, toute composition comprenant des particules (p) à base d'un oxyde de chrome de formule ( $\text{Cr}_2\text{O}_3, n\text{H}_2\text{O}$ ), où n désigne un nombre compris entre 1 et 5 et de préférence entre 2 et 3.

Ainsi, une composition pigmentaire selon l'invention peut avantageusement se présenter sous la forme d'une poudre comprenant les particules (p), éventuellement en association avec d'autres constituants tels que, par exemple, d'autres particules pigmentaires, ou bien encore des additifs, cette poudre se présentant de préférence sous la forme d'une poudre essentiellement constituée par les particules (p). Dans le cas où les compositions selon l'invention se présentent sous la forme d'une poudre, elles comprennent en général du chrome (VI) à raison d'au plus 5 ppm par rapport à la masse totale de la composition et, de préférence à raison d'au plus 1 ppm, avantageusement à raison d'au plus 0,1 ppm, et encore plus préférentiellement

à raison d'au plus 0,01 ppm par rapport à la masse totale de la composition. Cette teneur peut encore être inférieure dans des compositions pulvérulentes comprenant d'autres constituants que les particules (p).

Les compositions pigmentaires de l'invention peuvent également se présenter sous la forme de dispersions comprenant les particules (p) en suspension au sein d'un solvant (en général de l'eau ou un mélange hydro-alcoolique, le cas échéant). Dans le cas où la composition selon l'invention se présente sous la forme d'une dispersion au sein d'un milieu solvant, l'extrait sec de ces compositions (à savoir le solide obtenu après évaporation ou élimination du milieu solvant) contient le plus souvent au plus 5 ppm de chrome (VI) par rapport à la masse totale dudit extrait sec (et de préférence une quantité inférieure ou égale à 1 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 0,1 ppm, et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 0,01 ppm).

De façon générale, les compositions de l'invention sont généralement adaptées à une utilisation en cosmétique au sens de la directive CEE 76/768 (Annexe IV).

Les particules (p) à base d'oxyde de chrome présentes dans les compositions de l'invention comprennent de préférence au moins 75 % en masse, en général entre 75 et 80 % en masse d'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Les particules (p) comprennent de façon caractéristique de l'eau, en général au moins 15 % en masse (et le plus souvent entre 15 et 18% en masse).

Par ailleurs, les particules (p) présentes dans une composition selon l'invention ont, de façon générale, des dimensions moyennes comprises entre 0,05  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$ . De préférence, les particules de l'invention ont des dimensions supérieures ou égales à 0,5  $\mu\text{m}$ , et avantageusement au moins égales à 0,8  $\mu\text{m}$ . On préfère toutefois le plus souvent que ces dimensions restent inférieures ou égales à 5  $\mu\text{m}$ , et de préférence inférieures ou égales à 3

$\mu\text{m}$ . Typiquement, les particules (p) peuvent avoir des dimensions moyennes comprises entre 1 et 2  $\mu\text{m}$ .

5 D'autre part, les particules (p) présentes dans une composition selon l'invention ont en général une surface spécifique comprise entre 90 et 150  $\text{m}^2/\text{g}$ , cette surface spécifique étant de préférence au moins égale à 100  $\text{m}^2/\text{g}$ , et avantageusement au moins égale à 110  $\text{m}^2/\text{g}$ . Cette surface spécifique peut typiquement être comprise entre 110 et 120  $\text{m}^2/\text{g}$ .

10 Selon un deuxième aspect, la présente invention concerne également un procédé de préparation d'une composition pigmentaire telle que définie ci-dessus. Ce procédé de préparation comprend, de façon caractéristique, une étape (E) consistant à mettre en contact :

15 (a) des particules ( $p_0$ ) à base d'oxyde de chrome hydraté présentant une teneur en chrome (VI) comprise entre 20 et 1000 ppm (de préférence entre 100 et 800 ppm et, avantageusement entre 200 et 500 ppm) par rapport à la masse totale desdites particules ( $p_0$ ) ; et

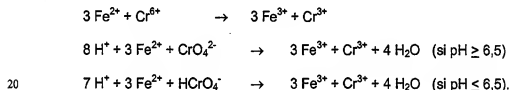
(b) un composé du fer (II), généralement sous la forme d'une solution aqueuse.

20 Les particules ( $p_0$ ) mises en œuvre dans le procédé de l'invention peuvent être choisies parmi la plupart des pigments à base d'oxyde de chrome hydratés connus de l'état de la technique. Toutefois, on préfère en général que les particules ( $p_0$ ) mises en œuvre aient des dimensions moyennes comprises entre 1 et 20 microns, ces dimensions étant de préférence inférieures ou égale à 10 microns (et avantageusement inférieures ou égales à 5 microns), la taille  
25 des particules ( $p_0$ ) pouvant typiquement être comprise entre 3 et 4 microns. La taille moyenne des particules primaires des particules ( $p_0$ ) est, en général, de l'ordre de 100 nm.

30 Le procédé de l'invention consiste à effectuer une réduction des espèces chrome (VI) présentes à l'état de traces dans les particules ( $p_0$ ) par le composé du fer (II) qui joue le rôle de réducteur. Dans ce cadre, le chrome (VI)

est réduit de façon quantitative sous la forme de chrome (III) et le fer (II) est oxydé sous la forme de fer (III) (on observe en général une formation de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  ou d'hydroxydes mixtes de chrome (III) et de fer (III)), ce par quoi on parvient à réduire la teneur en chrome (VI) au sein des particules à une valeur inférieure ou égale à 5 ppm (le plus souvent à une valeur inférieure ou égale à 1 ppm, cette valeur étant avantageusement inférieure ou égale à 0,1 ppm, et dans les cas les plus préférentiels, inférieure ou égale à 0,01 ppm) par rapport à la quantité totale de chrome présent au sein des particules. Dans ce cadre, il est généralement préférable que les particules ( $P_0$ ) aient une teneur initiale en chrome (VI) inférieure ou égale à 750 ppm, avantageusement au plus égale à 500 ppm (cette teneur en chrome (VI) initiale étant typiquement comprise entre 200 et 500 ppm), mais le procédé de l'invention permet de traiter aisément des particules présentant une teneur en chrome (VI) allant jusqu'à 1000 ppm.

Sans vouloir être lié en aucune manière à une théorie particulière, il semble pouvoir être avancé que le processus de réduction mis en œuvre selon l'invention met en œuvre, entre autres, une ou plusieurs des réactions suivantes :



Notamment de façon à réaliser la réaction de réduction de façon optimale, on préfère que, dans le procédé de l'invention, le ratio molaire du fer (II) mis en œuvre, rapporté au chrome (VI) initialement compris dans les particules ( $P_0$ ) soit supérieur au ratio théorique de 3:1. Ainsi, ce ratio est de préférence compris entre 4 : 1 et 6 : 1. Avantageusement, ce ratio est supérieur ou égal à 4,5 : 1, et on préfère, le plus souvent, que ce ratio reste inférieur ou égal à 5,5 : 1. Typiquement, ce ratio peut ainsi être de l'ordre de 5 : 1 (à savoir, le plus souvent entre 4,8:1 et 5,2:1).

Le plus souvent, le composé du fer (II) mis en œuvre dans le procédé de préparation de l'invention est un sel de fer possédant des

propriétés réductrices. De façon particulièrement avantageuse, le composé du fer (II) mis en œuvre est le sulfate de fer (II).

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, l'étape (E) du procédé de l'invention consiste à disperser les particules ( $p_0$ ) dans une solution (généralement dans de l'eau), de préférence à raison de 150 à 300 g de particules par litre (et avantageusement à raison de 200 à 250 g de particules par litre), puis à additionner à la dispersion obtenue une solution aqueuse du composé du fer (II) (généralement du sulfate de fer (II)). La concentration de la solution en fer (II) additionnée est naturellement à adapter de façon à respecter un ratio Fe(II) introduit / Cr(VI) initial dans les gammes précitées. Dans le cadre de cette variante particulière, on préfère que la dispersion aqueuse des particules ( $p_0$ ) ait un pH compris entre 5 et 9, et de préférence compris entre 5 et 6. De même, on préfère que la solution aqueuse des composés du fer (II) (généralement une solution de sulfate de fer (II)) ait un pH compris entre 5 et 9, et avantageusement entre 5 et 6.

Dans le cas le plus général, on préfère que la réaction du composé du fer (II) sur les particules ( $p_0$ ) soit mise en œuvre à un pH compris entre 5 et 9, ce pH restant de préférence inférieur ou égal à 6. Dans ce cadre, les inventeurs ont mis en évidence que, dans la gamme de pH compris entre 5 et 9, la vitesse de réduction des espèces chrome (VI) en chrome (III) augmente lorsque le pH diminue.

En règle générale, il est préférable que l'étape (E) de mise en contact des particules ( $p_0$ ) et du composé du fer (II) soit conduite pendant une durée au moins égale à 5 h, et avantageusement au moins égale à 6 h, mais des résultats intéressants peuvent toutefois être obtenus avec des temps de réaction plus faibles.

En particulier compte tenu de leur faible teneur en chrome (VI), les compositions pigmentaires selon l'invention peuvent notamment être utilisées



pour la préparation de formulations cosmétiques. Ainsi, de façon non limitative, les compositions de l'invention peuvent par exemple être mises en œuvre pour la préparation de fards, de mascaras, de compositions pour eye-liners, ou bien encore pour des compositions de correcteurs de teint.

5           Ces utilisations particulières des compositions pigmentaires de l'invention constituent un autre objet particulier de la présente invention. Les formulations cosmétique comprenant une composition pigmentaire selon l'invention constituent également un objet spécifique de l'invention.

10           Les différents objets et avantages de la présente invention apparaîtront de façon encore plus nette au vu de l'exemple illustratif exposé ci-après.

#### **EXEMPLE**

15           Une composition pigmentaire constituée de particules d'oxyde de chrome hydraté, où la taille moyenne des particules primaires est égale à 100 nm, et comprenant 75 % en masse d'oxyde de chrome et 150 ppm de chrome (VI) a été traitée selon le procédé de la présente invention.

20           Pour ce faire, on a réalisé une dispersion de 250 g de composition pigmentaire définie ci-dessus dans un litre d'eau. On a laissé cette dispersion sous agitation et on a acidifié la dispersion obtenue par addition d'acide faible jusqu'à obtenir un pH égal à 6. On a par ailleurs réalisé une solution de sulfate de fer (II), de concentration égale à 10 g/L.

25           On a ajouté 100 mL de la solution de sulfate de fer ainsi obtenue en une fois et on a laissé le milieu réalisé sous agitation pendant 5 heures.

Suite à ce traitement, on a filtré le milieu obtenu, et on a lavé le filtrat plusieurs fois avec 1 litre d'eau jusqu'à élimination des sels obtenus. Le solide obtenu a été séché puis broyé.

30           A l'issue de ces différents traitements, on a obtenu une composition pigmentaire constituée de particules ayant une taille moyenne des particules

primaires égale à 100 nm, et caractérisée par une teneur en chrome (VI) inférieure à 2 ppm par rapport à la masse totale de la composition sèche obtenue.

REVENDECATIONS

1. Composition pigmentaire comprenant des particules (p) à base d'oxyde de chrome, dans laquelle le chrome présent à l'état de chrome (VI) représente au plus 5 ppm par rapport à la masse totale des particules (p).
- 5 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les particules (p) comprennent au moins 75% en masse d'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
3. Composition selon la revendication 1 ou selon la revendication 2, caractérisée en ce que les particules (p) ont des dimensions moyennes comprises entre 0,05 et 10  $\mu\text{m}$ .
- 10 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les particules (p) ont une surface spécifique comprise entre 90 et 150  $\text{m}^2/\text{g}$ .
5. Procédé de préparation d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, ledit procédé comprenant une étape (E) consistant à mettre en contact :  
15 (a) des particules ( $p_0$ ) à base d'oxyde de chrome hydraté, présentant une teneur en chrome (VI) comprise entre 20 et 1000 ppm par rapport à la masse totale desdites particules ( $p_0$ ) ; et  
20 (b) un composé du fer (II).
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le ratio molaire du fer (II) mis en œuvre, rapporté au chrome (VI) initialement compris dans les particules ( $p_0$ ) est compris entre 4 : 1 et 6 : 1.
7. Procédé selon la revendication 5 ou la revendication 6,  
25 caractérisé en ce que le composé du fer (II) est le sulfate de fer (II).

8. Procédé selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que la réaction du composé de fer (II) mise en œuvre a un pH compris entre 5 et 9.

5 9. Utilisation d'une composition pigmentaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 ou d'une composition pigmentaire susceptible d'être obtenue par un procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, pour la préparation d'une formulation cosmétique.

10 10. Formulation cosmétique comprenant une composition pigmentaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 ou une composition pigmentaire susceptible d'être obtenue par mise en œuvre d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 8.



# **RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 623362

FR 0211619

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 5 167 708 A (MESSER DIETER ET AL) 1 décembre 1992 (1992-12-01)	1,2	
Y	* colonne 2, ligne 3-31; revendications 1-3; exemples 1,7 *	3-10	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197705 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E31, AN 1977-08325Y XP002244112 "Dichromium trioxide prepn. used in thermite process-by reducing chromium trioxide and contacting calcined prod. with org. cpd." & JP 51 146391 A (TOYO SODA MFG CO LTD), 14 décembre 1976 (1976-12-14)	1,2	
Y	* abrégé *	3-10	
X	US 4 127 643 A (CARLIN WILLIAM W) 28 novembre 1978 (1978-11-28) * colonne 3, ligne 23 - colonne 4, ligne 14; revendication 1 *	1-4	
Y	US 4 456 486 A (BERNHARD HORST) 26 juin 1984 (1984-06-26) * colonne 3, ligne 44-51; revendications 1,2 * * colonne 5, ligne 2-6 *	9,10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int. CL.7)
			C09C C01G
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur	
12 juin 2003		Wengeler, H	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : article - plan technologique O : divulgation non-écrite P : document interclassaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0211619 FA 623362**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 2-06-2003  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 5167708	A	01-12-1992	DE	4110880 C1	03-12-1992
			DE	59201564 D1	13-04-1995
			EP	0507174 A1	07-10-1992
			ES	2069335 T3	01-05-1995
			JP	2865940 B2	08-03-1999
			JP	5170447 A	09-07-1993
			MX	9201430 A1	01-10-1992
JP 51146391	A	15-12-1976	AUCUN		
US 4127643	A	28-11-1978	DE	2846978 A1	10-05-1979
			IT	1099448 B	18-09-1985
			ZA	7805537 A	28-05-1980
US 4456486	A	26-06-1984	DE	3137808 A1	31-03-1983
			BR	8205542 A	30-08-1983
			CA	1184003 A1	19-03-1985
			CS	233732 B2	14-03-1985
			EP	0075755 A2	06-04-1983
			ES	8306497 A1	01-09-1983
			IN	157834 A1	05-07-1986
			JP	58069258 A	25-04-1983
			ZA	8206930 A	30-11-1983

EPO FORM 2046